

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06080902 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 03 . 94**

(51) Int. Cl.

**C09D 4/00
C08F220/18
C08F220/20
G11B 7/24**

(21) Application number: **04232187**

(22) Date of filing: **31 . 08 . 92**

(71) Applicant: **SONY CHEM CORP**

(72) Inventor: **KOMINAMI HIROSHI
SAOTOME HARUMI**

(54) **ULTRAVIOLET-CURING RESIN COMPOSITION
AND PROTECTIVE FILM MADE THEREFROM
FOR OPTICAL DISC**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can enhance the reliability of protection of a recording film or a reflective film under high-temperature and

high-humidity conditions.

CONSTITUTION: The composition comprises 5-50wt.% at least trifunctional (meth) acrylic ester, 95-50wt.% ring-structure (meth)acrylic ester and 0.2-20 pts.wt., per 100 pts.wt. total of the former two, photopolymerization initiator.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80902

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/00	P D V	7921-4 J		
C 0 8 F 220/18	MMG	7242-4 J		
220/20	MMV	7242-4 J		
G 1 1 B 7/24	5 3 7 C	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-232187	(71)出願人	000108410 ソニーケミカル株式会社 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号
(22)出願日	平成4年(1992)8月31日	(72)発明者	小南 啓 栃木県鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社鹿沼工場内
		(72)発明者	早乙女 晴美 栃木県鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社鹿沼工場内
		(74)代理人	弁理士 松隈 秀盛

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物及びこれを用いた光ディスク用保護膜

(57)【要約】

【目的】 高温高湿下において記録膜や反射膜に対する保護の信頼性を高めうる紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

【構成】 紫外線硬化型樹脂組成物は、3官能以上の多官能(メタ)アクリル酸エステル5～50重量%、環構造を有する(メタ)アクリル酸エステル95～50重量%及び上記多官能(メタ)アクリル酸エステル及び環構造を有する(メタ)アクリル酸エステルの合計100重量部に対し、0.2～20重量部の光重合開始剤を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3官能以上の多官能（メタ）アクリル酸エステル5〜50重量%、環構造を有する（メタ）アクリル酸エステル95〜50重量%、及び、上記多官能（メタ）アクリル酸エステル及び環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルの合計100重量部に對し、0.2〜20重量部の光重合開始剤を含むことを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物を硬化させた膜からなることを特徴とする光ディスク用保護膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えばコンパクトディスク、光磁気ディスク等の保護膜に用いて好適な紫外線硬化型樹脂組成物及びこれを用いた光ディスク用保護膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ビームを用いて情報の書き込み、消去及び読出しを行うことができる所謂書き込み可能な光ディスクの二つに、光磁気ディスクと称されるものがある。

【0003】 図3に示すように、この光磁気ディスク11は、透明基板12上にSiN保護膜18を介して垂直磁化膜からなる光磁気記録層13が設けられ、この光磁気記録層13上にSiN保護膜18を介して金属薄層例えA1薄膜からなる反射膜14が積層され、更に、この反射膜14上に紫外線硬化型樹脂等による保護膜15が形成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、かかる光磁気ディスク11用の保護膜15として用いられる紫外線硬化型樹脂は、光磁気記録層13及び反射膜14の腐食を防止するためのものであり、そのためには紫外線硬化後の透過性が小さいこと等が要求される。一方、紫外線硬化前においては、塗布作業性の観点から、樹脂組成物の粘度が低い方が好ましい。しかしながら、従来の紫外線硬化樹脂組成物においては、硬化前に十分に粘度が低く、かつ、硬化後は光磁気記録層13及び反射膜14の腐食を防止しうるもの、特に高温高湿下において高い信頼性でこれらを保護しうるものがなく、そのような機能を有する保護膜が要望されていた。なお、例えばコンパクトディスクにおいては反射膜を保護するための保護膜が形成されているが、かかる光ディスクにおいても同様の課題が存在していた。

【0005】 本発明は従来例のかかる点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、高温高湿下において記録膜や反射膜に対する保護の信頼性を高める紫外線硬化型樹脂組成物及びこれを用いた光ディスク用保護膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、3官能以上の多官能（メタ）アクリル酸エステル5〜50重量%、環構造を有する（メタ）アクリル酸エステル95〜50重量%、及び、これら多官能（メタ）アクリル酸エステル及び環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルの合計100重量部に對し、0.2〜20重量部の光重合開始剤を含むものである。

【0007】 また、本発明の光ディスク用保護膜は、かかる紫外線硬化型樹脂組成物を硬化させた膜からなるものである。

【0008】 本発明に用いられる3官能以上の多官能アクリル酸エステルは、3官能以上の多官能アクリル酸エステルモノマー単独か、もしくはこのモノマーと3官能以上の多官能アクリル酸エステルオリゴマーをブレンドしたもののいずれであってもよい。

【0009】 3官能以上の多官能（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO（エチレンオキシド）変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO（プロピレンオキシド）変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エポクロヒドントリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、4官能ポリエステルアクリレート（東亜合成化学社製、アロニクスM8100等）、6官能ウレタンアクリレート（根上工業社製、アートルシムUN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC等）、4官能ウレタンアクリレート（新中村化学社製、NKエステルU-4HA等）、6官能ウレタンアクリレート（ダイセル化学社製、UCBエベクリル220、エベクリル1290等）などがあげられる。

【0010】 一方、3官能以上の多官能アクリル酸エステルモノマーと3官能以上の多官能アクリル酸エステルオリゴマーとをブレンドしたものとしては、例えば、約3官能のポリエステルアクリレート（東亜合成化学社製、アロニクスM7100）、3、6官能のエポキシアクリレート（昭和高分子社製、リポキシSP-4010等）、5、4官能のエポキシアクリレート（昭和高分子社製、リポキシSP-4060等）などがあげられる。

【0011】 また、環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、シクロプロパン、シクロヘキサン、ベンゼン等の単環式炭化水素にアクリル酸エステルが付加したもの、環が2以上融合した多環式炭化水素にアクリル酸エステルが付加したもの、橋かけ環式炭化水素にアクリル酸エステルが付加したもの、スピロ炭化水素にアクリル酸エステルが付加したものなど多種多様なものがあり、具体的には、例えば、アクリル化イソシアレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO

【0017】さらに、チオキサンソン系の光重合開始剤としては、例えば、チオキサンソン、2-クロルチオキ

【0023】《実施例1～8》3官能以上の多官能アクリル酸エステルとして、トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーと、多価アルコールと多塩基酸からなるエステル化物にアクリル酸を付加したポリエステリアクリレートオリゴマーとをブレンドしたもの（東亜合成化学社製、アロニクスM8060、M8030）を用いた。また、環状重合を有するアクリル酸エステルとしては、2官能のジシクロヘキサンジアクリレート（DCPDA）を用いた。さらに、光重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルエチルプロパニ-1-オン（メルク社製、ダクエア1173）を用いた。

【0024】そして、これらを表1に示す割合で配合し、紫外線硬化型樹脂溶液を調製した。

* 【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
アロニクス M8060	5	20	30	45	—	—	—	—
アロニクス M8030	—	—	—	—	5	20	30	45
DCPDA	95	80	70	55	95	80	70	55
ドロキュア 1173	6	6	6	6	6	6	6	6

(注) 表中の数字は重量部を表す。

アロニクス M8060、M8030：3官能以上の多官能アクリレート
DCPDA：環構造を有するアクリレート
ドロキュア 1173：光重合開始剤

【0026】《比較例1～3》表2に示すように、上記3官能以上の多官能アクリル酸エステル又は環構造を有するアクリル酸エステルのいずれかのみと光重合開始剤※を用いて紫外線硬化型樹脂溶液を調製した。

【0027】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3
アロニクス M8060	—	100	—
アロニクス M8030	—	—	100
DCPDA	100	—	—
ドロキュア 1173	6	6	6

(注) 表中の数字は重量部を表す。

アロニクス M8060、M8030：3官能以上の多官能アクリレート
DCPDA：環構造を有するアクリレート
ドロキュア 1173：光重合開始剤

【0028】《比較例4》表3に示すように、2官能のアクリル酸エステルであるウレタンアクリレート（ダイセル化学社製、EB230）50重量部、環構造を有しない2官能のアクリル酸エステルモノマーであるヘキサジオールジアクリレート（HDDA）50重量部、及び上記同様の光重合開始剤1重量部を用いて紫外線硬化型樹脂溶液を調製した。

【0029】

【表3】

	比較例4
ウレタンアクリレート (2官能)	50
HDDA (2官能)	50
ドロキュア 1173 (光重合開始剤)	1

(注) 表中の数字は重量部を表す。

【0030】《比較例5》表4に示すように、2官能のアクリル酸エステルである酸官能性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル化学社製、EB38 ★50

★0）50重量部、1官能のアクリル酸エステルであるテトラヒドロフルフリルアクリレート（THFA）50重量部、及び上記同様の光重合開始剤1重量部を用いて紫外線硬化型樹脂溶液を調製した。

【0031】

【表4】

	比較例5
酸官能性ビスフェノールA型アクリレート (2官能)	50
THFA (1官能)	50
ドロキュア 1173 (光重合開始剤)	1

(注) 表中の数字は重量部を表す。

【0032】上述の実施例及び比較例の溶液についてコンプレート型粘度計を用いて25℃における粘度を測定した。その結果を後記表7に示す。粘度計はハーケ社のもので、センサシステムはPK100、測定システムはRofovisco RV20-M5、センサはPK5, 1°を使用した。一方、サンプルの体積は0.5 cc

m²とし、ずれ速度 (Shear rate) は100 0 s⁻¹/mとした。

【0033】また、実施例及び比較例の溶液に紫外線を照射して硬化させた場合の硬度を、JISK5400に規定する方法により測定した。その結果を表7に示す。この場合、紫外線照射はメタルハライドランプ (ウシオ電機社製、UVC-2533/1MNL C6-UD O) を用い、ランプ高さ10cmで、積算光量を300 mJ/cm²とした。

【0034】さらに、紫外線照射によって硬化された実施例及び比較例の樹脂の透過度を測定した。その結果を表7に示す。この場合、測定方法は、JISZ0208に示されるプラスチックフィルム、加工紙など防湿を目*

* 的とする包装材料の透過度を試験するための透過カップを使用する方法について規定された方法に従った。

【0035】また、次の方法により光ディスク用保護膜の腐食防止能力を評価した。まず、A1が蒸着された直径3.5インチ、厚み1.2mmのポリカーボネート基板に実施例及び比較例の紫外線硬化型樹脂組成物をスピンコーティングし、上述の条件で紫外線を照射して硬化させ、厚み10μm程度の保護膜を形成した。この場合、スピンコーターとしては、ミカサ株式会社製のMIKASA SPINCOATER 1H-DXIIを使用し、表5に示す条件でスピンコートを行った。

【0036】

【表5】

	膜厚 (μm)	回転数(RPM)	振り切り時間 (秒)	粘度 (Pa · S)
実施例1	10	3000	4.7	175
実施例2	11	3000	6.0	220
実施例3	11	3000	8.0	300
実施例4	11	3000	14.5	540
実施例5	9	3000	3.8	145
実施例6	10	3000	4.2	155
実施例7	10	3000	4.6	170
実施例8	10	3000	5.4	200
比較例1	10	3000	3.8	140
比較例2	——	3000	——	10000
比較例3	11	3000	16	600
比較例4	11	3000	12	463
比較例5	10	3000	3.8	140

【0037】そして、この基板を85℃、95%RHのオープン中に配置して100時間エージングを行い、A1層の腐食によるピンホールの増加量を測定した。

【0038】このピンホールは、次のようなものである。すなわち、例えばコンパクトディスクの反射膜には金属A1が用いられ、また、光磁気ディスクには、基板上に順次、誘電体膜/光磁気記録膜/誘電体膜/反射膜 (A1層) がスパッタリングにより形成されているが、これらのスパッタ膜は腐食に対して非常に弱いために有機材料からなる保護膜をコーティングする。そして、A1層等の無機材料からなる無機膜1は、図1に示すように基板2と保護膜3との間に挟まれた形となる。このような構成では、図2に示すようにディスク下面から光源4によって照明し、ディスク上面から顕微鏡5で観察し

た場合、不透明な無機層に遮られて光を確認できないが、高温高湿下に放置したディスクを同様に観察すると、夜空に輝く星の様な腐食により生じた円形状の孔 (腐食により透明化した部分) を確認することができる。この孔をピンホールと呼ぶ。

【0039】本実施例においては、ピンホールの大きさを、0~10μm、10~30μm、30~50μm、50~100μm、100μm以上に分類し、100μm以上のピンホール及び50~100μmのピンホールで成長性の腐食を有するものを確認した場合にピンホールありとしてカウントし、表6に示すようにその数によって腐食性について評価した。この場合、評価面積は7.5cm²とした。その結果を表7に示す。

【0040】

【表6】

ピンホールの増加量	評 価
100個以上	C
10~100個	B
10個以下	A

【0041】 上述のポリカーボネート基板に対し膜厚10~15 μ m程度に紫外線硬化型樹脂溶液を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、基盤目法と基盤目テープ法により保護膜のポリカーボネート基板に対する密着性を評価した。その結果を表7に示す。

【0042】

【表7】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例8	比較例3	比較例4	比較例5
粘度 (cP・S)	140	175	220	300	540	10000	145	155	170	200	200	600	463	140
硬度 (H)	F	H	2H	2H	2H	3H	H	2H	2H	2H	3H	3H	6B以下	HB
透湿度	70	73	77	79	80	94	74	80	91	104	151	1413	428	C
耐腐食性	A	A	A	A	A	—	A	A	A	A	B	C	C	C
基盤目試験	10	10	10	10	10	2以下	10	10	10	10	2以下	10	10	10
基盤目テープ試験	10	10	10	10	4	0	10	10	10	4	0	10	10	10
総合評価	x	○	○	○	○	x	○	○	○	○	x	x	x	x

注 ○: 良好 x: 不良

【0043】 以下、これらの結果に基づいて実施例及び比較例の保護膜としての能力を評価する。保護膜として総合的に良い評価を得るためには、粘度、硬度、透湿度及び密着性のすべての項目を同時に満足していなければならない。なお、透湿度及び密着性のデータは腐食発生

の尺度の1つとなりうるものである。そして、耐腐食性Aランク、硬度H以上の硬さ、粘度600mPa・S以下を満足するものを○、それ以外のものを×とした。

【0044】粘度

紫外線硬化型樹脂組成物の粘度は、700mPa・S以下であればスピコート可能であるが、表7から理解されるように、作業性の点からはより低いことが好ましく、600mPa・Sであれば実用上問題のないレベルとなる。表7から理解されるように、実施例1〜8は、いずれもこの条件を満足している。

【0045】硬度

硬化膜、コート材及び保護膜としての機能を有効に発揮するためには、接着面の保護と同時にコート材表面にも少なくとも人間の爪で傷が付かない程度、即ち鉛筆硬度H以上の硬度が必要である。表7から理解されるように、実施例1〜8の樹脂は、いずれもこの条件を満足している。一方、比較例1に示すように、環構造を有するアクリル酸エステルのみでは鉛筆硬度がFとなり、コート材及び保護膜として好ましくない。また、比較例4、5の組成ではさらに硬度が低くなる。

【0046】透過度

表7の比較例3〜5に示すように、耐腐食性に最も大きな影響を与える膜特性は透過度であり、密着性が良くても透過性が高く特に400以上にもなると、腐食を多発してしまうことが理解される。透過度は150以下であることが好ましく、その値が小さいほど耐腐食性を向上させることができる。表7から理解されるように、実施例1〜8の樹脂は、いずれもこの条件を満足している。

【0047】耐腐食性

紫外線によって硬化された樹脂膜の透過性、密着性、硬さ、イオン等の様々な要因によって腐食が誘発されるが、表7から理解されるように、実施例1〜8にあっては、高温高湿下においてもピンホールがあまり発生せず、耐腐食性が高くなっている。

【0048】密着性

表7から理解されるように、実施例1〜8の樹脂におい*

*ては、基盤目試験及び基盤目テープ試験ともに良好で、密着性の高い保護膜が得られる。一方、比較例2、3から理解されるように、3官能以上の多官能アクリル酸エステル及び光重合開始剤のみからなる組成のものでは、カッターで切れ目を入れただけではがれてしまい、保護膜として問題がある。

【0049】以上の結果から明らかなように、実施例1〜8によれば、低粘度、低透過性、高硬度、高密着性及び高反応性の紫外線硬化型樹脂が得られ、これにより光ディスクの記録膜、反射膜の保護膜としての信頼性を飛躍的に向上させることができる。

【0050】尚、本発明はコンパクトディスク、光磁気ディスクなど全ての光ディスクに適用でき、また、磁気ヘッドが記録媒体に接触するかどうかを問わず適用できるものである。

【0051】

【発明の効果】以上述べたように本発明にあっては、3官能以上の多官能(メタ)アクリル酸エステル5〜50重量%、環構造を有する(メタ)アクリル酸エステル95〜50重量%及びこれらの合計100重量部に対して0.2〜20重量部の光重合開始剤を含むことから、水分の透過性を小さくするとともに基板との密着性を高めることができ、この結果、高温高湿下における記録膜や反射膜の腐食を防止して保護膜の信頼性を向上させることができる。また、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は粘度が低いことから、塗布性が良く、作業性が良いという効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】光磁気ディスクの概略構成を示す平面図及び断面図である。

【図2】ピンホールの観察方法を示す説明図である。

【図3】光磁気ディスクの断面図である。

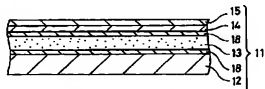
【符号の説明】

1 無機層

2 基板

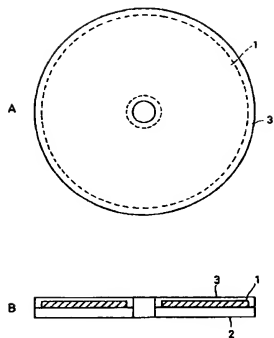
3 保護膜

【図3】



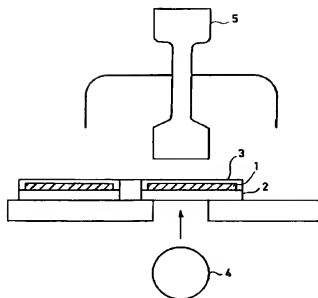
光磁気ディスクの断面図

【図1】



光磁気ディスクの概略構成を示す
平面図及び断面図

【図2】



ピンホールの観察方法の説明図